

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-220553

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl.

C09D 4/06  
B05D 7/22  
B05D 7/24  
C08F 2/44  
C08F265/06  
C08F290/06  
C09D 5/00

(21)Application number : 2001-017103

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.2001

(72)Inventor : AOKI TOSHIICHI  
IWASAKI KAZUHIKO  
YOSHII YUJIRO

(54) ACRYLIC GEL COATING COMPOSITION, LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED PRODUCT WITH GEL COATING LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic gel coating composition capable of forming gel coating layer with excellent weatherability and impact resistance, postprocessability and curability as well.

SOLUTION: This acrylic gel coating composition essentially comprises a total 100 pts. mass of (A) 30-94 pts. mass of a mono (meth) acrylic ester monomer, (B) 5-40 pts. mass of a polymer or copolymer with a weight-average molecular weight of 5,000-90,000 and Tg of 60-90° C obtained mainly from a (meth) acrylic alkyl ester and (C) a crosslinking agent having in the molecule at least two radical-polymerizable double bonds. The 2nd objective laminate having a gel coating layer formed by curing the above composition is provided. The other objective method for producing a molded product having a gel coating layer formed by curing the above composition is provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] monochrome (meta) -- acrylic ester -- a monomer -- (--- A ---) -- 30 - 94 -- mass -- the section -- weight average molecular weight -- 5,000 - 90,000 -- glass transition temperature -- 60 - 90 -- degree C -- it is (meta) -- an acrylic acid -- alkyl -- ester -- a principal component -- \*\*\*\*\* -- obtaining -- having -- a polymer -- or -- a copolymer -- (--- B ---) -- five - 40 -- mass -- the section -- and -- a molecule -- inside -- two -- a piece -- more than -- a radical polymerization -- a sex -- a double bond -- having -- a cross linking agent -- (--- C ---) -- one -- -- 30 -- mass -- the section -- [--- let the sum totals of (A) - (C) component be the 100 mass sections.] The acrylic gel coat constituent characterized by containing as a principal component and changing.

[Claim 2] The acrylic gel coat constituent according to claim 1 using with a molecular weight of less than 1000 urethane poly (meta) acrylate (C1) and with a molecular weight of 2000 or more URETANJI (meta) acrylate (C2) at least as a cross linking agent (C).

[Claim 3] The layered product characterized by carrying out the laminating of the gel coat layer which stiffened the acrylic gel coat constituent according to claim 1 or 2, and a fiber-reinforced-plastics layer or a resin layer, and changing.

[Claim 4] The manufacture approach of mold goods of having the gel coat layer characterized by making metal mold applying and hardening an acrylic gel coat constituent according to claim 1 or 2, forming a gel coat layer, and forming a fiber-reinforced-plastics layer or a resin layer on this gel coat layer.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of mold goods of having the acrylic gel coat constituent suitable for formation of a gel coat layer, the layered product which has the gel coat layer which stiffened this constituent, and the gel coat layer which stiffened this constituent. This invention is useful in the field of the fiber-reinforced-plastics mold goods by which an outdoor use is carried out, for example.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, fiber-reinforced-plastics mold goods (it is hereafter described as FRP mold goods) are widely used for the hull for small marine vessels, the components and the body of a machine product, the chair of a park or a station, the large-sized water tank, etc. Generally, these FRP mold goods form the gel coat layer which serves as a sheathing material after shaping, carry out several layer laminating of the ingredient which consists of laminate resin and glass fibers, such as an unsaturated polyester resin, vinyl ester resin, and acrylic resin, on this layer to the metal mold front face for molding produced from timber, a metal, resin, etc., make it harden it if needed, and are obtained by unmolding. It is common to be spray spreading, brush coating, or a method of applying other, to apply a gel coat constituent to the thickness of 0.1-1mm on metal mold, and to make it harden as an approach of forming a gel coat layer here.

[0003] Moreover, as an option, after forming a gel coat layer on metal mold by the above-mentioned approach, set rear-face metal mold by this, and pour into the opening the hardenability constituent which consists of an unsaturated polyester resin etc. and various bulking agents, it is made to carry out heat hardening, and there is also the approach of unmolding.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] FRP mold goods have irregularity on a front face, because uses many glass fibers etc., and since they are not smooth, a problem is in a fine sight and they tend to get damaged. Then, for the purpose of the ornament of mold goods, protection, the improvement in a fine sight, etc., as mentioned above, a gel coat layer is formed. Generally as resin for forming this gel coat layer, the unsaturated polyester resin is used for many years. However, if weatherability is inferior in this unsaturated polyester resin and it is exposed to the long duration outdoors, lowering of appearances, such as discoloration, milkiness, a crack, and a chalking, will generate it comparatively for a short time. Therefore, when using for the FRP mold goods which carry out an outdoor use, the device for improving weatherability, such as using various kinds of additives, is needed (JP, 10-7918, A, JP, 11-171942, A, etc.).

[0005] On the other hand, since acrylic resin excels [resin / the / itself] in weatherability, if a gel coat layer is formed using this, the thing excellent in weatherability will be obtained. However, as a function of a gel coat layer, not only weatherability but shock resistance and post-processing nature are important. And since acrylic resin is inferior to shock resistance, if a proper cross linking agent is not used, post-processing nature, such as cutting by drilling by the drill or the cutter, will be inferior, for example.

[0006] The object of this invention is to offer the manufacture approach of mold goods of having the acrylic gel coat constituent which can form the gel coat layer which was excellent in weatherability and was moreover excellent also in shock resistance, post-processing nature, and hardenability, the layered product which has the gel coat layer which stiffened this constituent, and the gel coat layer which stiffened this constituent.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for doing the dramatically excellent effectiveness so by using the acrylic resin which is excellent in weatherability, and adopting a specific presentation, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned object should be attained.

[0008] Namely, the monochrome (meta) acrylic ester monomer (A) 30 - 94 mass sections, and weight average molecular weight of this invention are 5,000-90,000. the polymer obtained considering the acrylic-acid alkyl ester whose glass transition temperature is 60-90 degrees C (meta) as a principal component, or (Copolymer B) 5-40 mass -- the section -- and let the sum totals of a cross linking agent [ which has two or more radical polymerization nature double bonds in a molecule ] (C) 1 - 30 mass sections [(A) - (C) component be the 100 mass sections. ] It is the acrylic gel coat constituent characterized by containing as a principal component and changing.

[0009] Furthermore, this invention is a layered product characterized by carrying out the laminating of the gel coat layer which stiffened the above-mentioned acrylic gel coat constituent, and a fiber-reinforced-plastics layer or a resin layer, and changing.

[0010] Furthermore, this invention is the manufacture approach of mold goods of having the gel coat layer characterized by making metal mold applying and hardening the above-mentioned acrylic gel coat constituent, forming a gel coat layer, and forming a fiber-reinforced-plastics layer or a resin layer on this gel coat layer.

[0011] In addition, in this invention, "an acrylic acid (meta)" means a methacrylic acid and/or an acrylic acid, and "acrylate (meta)" means methacrylate and/or acrylate.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The monochrome (meta) acrylic ester monomer (A) used for this invention is a component which dissolves a polymer or a copolymer (B), adjusts the viscosity of a gel coat constituent, and functions as a reactant diluent for making paint workability proper, and gives good hardenability, weatherability, surface hardness, etc. to a gel coat layer.

[0013] As an example of a monochrome (meta) acrylic ester monomer (A) A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta)-n-propyl, (Meta) Acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid (meta)-n-butyl, (Meta) The ester of C1 - C18 alkyl of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid-t-butyl and 2-ethylhexyl acrylate (meta); (meta) Acrylic-acid hydroxyethyl, (Meta) Hydroxyl-group content (meta) acrylate, such as acrylic-acid hydroxypropyl and acrylic-acid (meta) hydroxy butyl; (meta) Acrylic-acid dimethylaminoethyl, (Meta) Nitrogen content (meta) acrylate, such as an acrylic-acid diethylaminoethyl; (meta) Metaglycidyl acrylate, (Meta) Functional-group content (meta) acrylate, such as acrylic-acid tetrahydrofurfuryl and acrylic-acid (meta) mol HORIRU; (meta) (Meta) Alicycle mold (meta) acrylic ester [, such as acrylic-acid isobornyl and acrylic-acid (meta) cyclohexyl, ]; etc. is mentioned. Among these, the methyl acrylate (meta) from a viewpoint of the solubility of a polymer or a copolymer (B), the paint workability of a gel coat constituent, hardenability, and the weatherability of a hardened material, an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta)-n-propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, acrylic-acid (meta)-n-butyl, acrylic-acid (meta)-t-butyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), etc. are desirable. These may use one sort independently and may use two or more sorts together.

[0014] (A) The amount of the component used is 30 - 94 mass section to a total of 100 mass sections of (A) - (C) component. The viscosity of a gel coat constituent becomes [ this ] high under in 30 mass sections, and the surface hardness of the gel coat layer which paint workability fell and hardened falls. On the other hand, if this exceeds 94 mass sections, the viscosity of a gel coat constituent will fall, and it will be easy to produce \*\*\*\* in the paint to the vertical plane of metal mold etc., and hardenability will fall. (A) As for especially the amount of the component used, it is desirable that it is 50 - 85 mass section.

[0015] By 5,000-90,000, the weight average molecular weight used for this invention the polymer or copolymer (B) obtained considering the acrylic-acid alkyl ester whose glass transition temperature is 60-90 degrees C (meta) as a principal component Adjustment of the paint workability of a gel coat constituent, the improvement in hardenability, the improvement in endurance of a paint film, It is the component which takes effect to prevention of lifting by the monomer contained in the constituent (it is hereafter described as a laminate resin constituent) for carrying out laminating formation of a fiber-reinforced-plastics layer or the resin layer on a gel coat layer etc.

[0016] When the weight average molecular weight of a polymer or a copolymer (B) is within the limits of 5,000-90,000, effectiveness is acquired in respect of the paint workability of a gel coat constituent, hardenability, lifting prevention, etc. Hardenability falls [ weight average molecular weight ] less than by 5,000, and lifting also tends to break out. On the other hand, if weight average molecular weight exceeds 90,000, paint workability will fall. As for especially this weight average molecular weight, it is desirable that it is 10,000-85,000.

[0017] When the glass transition temperature (it is hereafter described as Tg) of a polymer or a copolymer (B) is within the limits of 60-90 degrees C, effectiveness is acquired in respect of the improvement in hardenability, lifting prevention, etc. Hardenability falls [ Tg ] at less than 60 degrees C, and lifting also tends to break out. On the other hand, if Tg exceeds 90 degrees C, viscosity will rise and paint workability will fall.

[0018] A polymer or a copolymer (B) obtains acrylic-acid (meta) alkyl ester as a principal component, and is just dissolved in a monochrome (meta) acrylic ester monomer (A). Specifically as acrylic-acid alkyl ester used for the radical polymerization for obtaining a polymer or a copolymer (B) (meta), what was previously listed as an example of a monochrome (meta) acrylic ester monomer (A) is mentioned. Any of various kinds of approaches learned from before, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, and an emulsion polymerization, are sufficient as the polymerization method of these monomers. Moreover, in case a copolymer is manufactured, it is usable in various kinds of monomers, such as monomers other than a monochrome (meta) acrylic ester monomer (A), for example, styrene, vinyltoluene, and acrylonitrile (meta).

[0019] (B) The amount of the component used is 5 - 40 mass section to a total of 100 mass sections of (A) - (C) component. The hardenability of a gel coat constituent falls [ this ] under in 5 mass sections, and it becomes easy to generate lifting. On the other hand, if this exceeds 40 mass sections, the paint workability of a gel coat constituent will fall. (B) As for especially the amount of the component used, it is desirable that it is 10 - 30 mass section.

[0020] Moreover, to the gel coat constituent of this invention, the polymers or copolymers other than a polymer or a copolymer (B) can be added within limits which do not spoil the effectiveness of this invention. As such (\*\*) a polymer, styrene / butadiene copolymer, a vinyl chloride / vinyl acetate copolymer, cellulose-acetate-butylate resin, an epoxy resin, etc. are mentioned, for example.

[0021] The cross linking agent (C) which has two or more radical polymerization nature double bonds in the molecule used for this invention is a component which gives good hardenability, thermal resistance, surface hardness, etc. to the stiffened gel coat layer.

[0022] As an example of a cross linking agent (C), oligomer system cross linking agents, such as a Pori (meta) acrylate system cross linking agent of alkyl polyhydric alcohol, and an urethane (meta) acrylate system cross linking agent, polyester (meta) acrylate, epoxy (meta) acrylate, are mentioned. Especially, urethane (meta) acrylate is desirable.

[0023] As an example of the Pori (meta) acrylate system cross linking agent of alkyl polyhydric alcohol Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 3-butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Hexane JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, isocyanuric acid tris [ethyloxy (meta) acrylate], etc. are mentioned. Especially, ethylene glycol dimethacrylate and neopentyl glycol dimethacrylate are desirable in respect of hardenability and weatherability.

[0024] The urethane poly (meta) acrylate which was made to carry out the addition reaction of the organic poly isocyanate which has two or more isocyanate radicals in a molecule, and the monochrome or Pori (meta) acrylate containing a hydroxyl group, and manufactured it as an example of an urethane (meta) acrylate system cross linking agent is mentioned.

[0025] In especially this invention, it is desirable that molecular weight uses less than 1000 urethane poly (meta) acrylate (C1) at least as a cross linking agent (C) from the point which raises the post-processing nature of FRP mold goods. This urethane poly (meta) acrylate (C1) carries out the addition reaction of the organic poly isocyanate which has two or more isocyanate radicals for example, in a molecule, and the monochrome or Pori (meta) acrylate containing a hydroxyl group, and can manufacture it.

[0026] Furthermore, it is still more desirable that molecular weight uses [ molecular weight ] together 2000 or more URETANJI (meta) acrylate (C2) with less than 1000 urethane poly (meta) acrylate (C1) as a cross linking agent (C) from the point which raises the shock resistance of FRP mold goods. Moreover, it is also desirable to use as a cross linking agent (C) combining urethane (meta) acrylate (C1), URETANJI (meta) acrylate (C2), and the Pori (meta) acrylate of alkyl polyhydric alcohol.

[0027] Molecular weight 2000 or more URETANJI (meta) acrylate (C2) For example, the organic poly isocyanate which has two isocyanate radicals in a molecule, The first stage reaction of the long-chain diols, such as alkylene glycol, polyester diol, and polycarbonate diol, is carried out, and molecular weight compounds the polymer which has a NCO radical at the 2000 or more ends. Subsequently as a second stage reaction The addition reaction of the monochrome or Pori (meta) acrylate containing a hydroxyl group is carried out to the NCO radical of an end, and it can manufacture. These reactions can perform a component easily using tin system catalysts, such as the catalyst used for a general urethane reaction, for example, JIRAURIN acid di-n-butyl tin etc., by carrying out mixed stirring at the temperature of 80 degrees C from a room temperature. Moreover, these reactions can be performed to a non-solvent or isocyanate also in an inactive solvent or a monomer.

[0028] As an example of organic poly ISOSHINETO which has two or more isocyanate radicals, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, dicyclohexyl methane -4, 4'-G SOSHINETO, hexamethylene G SOSOANETO, tetramethyl xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, etc. are mentioned into the molecule used in order to manufacture an urethane (meta) acrylate system cross linking agent. Moreover, these compounds, an adduct compound with water, trimethylol propane, etc., the amount anulus-ized compound of three, etc. are mentioned. Isophorone diisocyanate, dicyclohexyl methane -4, 4'-G SOSHINETO, and tetramethyl xylylene G SOSHINETO are [ among these ] desirable especially from a weatherproof point. Moreover, especially as isocyanate used in order to manufacture a component (C1) and (C2) a component, dicyclohexyl methane -4, 4'-G SOSHINETO, and isophorone diisocyanate are desirable.

[0029] (C2) As the long-chain diol used in order to manufacture a component, i.e., a diol compound which has two hydroxyl groups, a polyether polyol compound, a polyester polyol compound, etc. can be used. As this polyether polyol compound, polyalkylene glycols [ such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, and a polyhexamethylene glycol, ]; or polyether polyol; which adds alkylene oxide (ethyleneoxide, propylene oxide, tetrahydrofuran, etc.) to polyhydric alcohol (ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, etc.), and is obtained is mentioned, for example. As a polyester polyol compound, for example Polybasic acid (a phthalic acid, isophthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, a succinic acid, a maleic acid, boletic acid, an adipic acid, a sebacic acid, TORIMETTO acid, etc.) or the anhydride of those, Polyester polyol; obtained by the condensation reaction with polyhydric alcohol (ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, etc.) Or polyester diol; obtained by the reaction of polyhydric alcohol (same as the above), and an epoxy compound [car Jura-E (trade name), n-butyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether], etc. and polybasic acid (same as the above) is mentioned. Especially in this, the point of flexibility, hardenability, and paint workability to a polytetramethylene ether glycol is desirable.

[0030] As an example of the monochrome containing a hydroxyl group used in order to manufacture an urethane (meta) acrylate system cross linking agent, or Pori (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, an epsilon-caprolactone-beta-hydroxyethyl (meta) acrylate addition product, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, etc. are mentioned. Among these, the point of reactivity and profitability to especially 2-hydroxyethyl (meta) acrylate is desirable.

[0031] The amount of the cross linking agent (C) used is 1 - 30 mass section to a total of 100 mass sections of (A) - (C) component. Hardenability falls [ this ] under in 1 mass section, and the good weatherability as FRP mold goods is not obtained. On the other hand, if this exceeds 30 mass sections, the viscosity of a gel coat constituent will

increase, paint workability will fall, and it will further become easy to generate lifting. As for especially the amount of the cross linking agent (C) used, it is desirable that it is 2 - 26 mass section.

[0032] Moreover, when using together URETANJI (meta) acrylate (C2) by request, using urethane poly (meta) acrylate (C1) as a cross linking agent (C) (A) -- criteria [ sections / of - (C) component / a total of 100 / mass ] - carrying out -- a component (C1) -- 2 - 30 mass section and a component (C2) -- \*\*\*\* for 0 - 28 mass sections -- things -- desirable -- a component (C1) -- 2 - 26 mass section and a component (C2) -- \*\*\*\* for 0 - 24 mass sections -- things are more desirable.

[0033] In the acrylic gel coat constituent of this invention, an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer-proof can be added at a rate of arbitration if needed.

[0034] As an ultraviolet ray absorbent, for example 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, A 2-hydroxy-octyloxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-decyloxy benzophenone, 2-hydroxy - 4, a 4'-dimethoxy benzophenone, 2-hydroxy - 2-hydroxy benzophenone derivative; 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazols, such as 4 and a 4'-dibutoxy benzophenone, 2-(2'-hydroxy-3', 5'-JITA challs buthylphenyl) benzotriazols or these halogenides; phenyl SARISHI rate and p-tertiary eve CHIRUFENIRUSARISHI rate; etc. is mentioned. These are independent or may use one sort combining two or more sorts.

[0035] As light stabilizer-proof, for example Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, 1-[2-[3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy] ethyl]-4-[3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy]-2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine -- 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine etc. is mentioned. These are independent or may use one sort combining two or more sorts.

[0036] Moreover, to the acrylic gel coat constituent of this invention, in order to raise the hard facing nature at the time of room temperature setting, paraffin wax can be added at a rate of arbitration. As for the melting point of paraffin wax, it is desirable that it is 40-80 degrees C.

[0037] In order to stiffen the acrylic gel coat constituent of this invention, the well-known redox catalyst by the combination of a polymerization initiator and an accelerator is used. As the polymerization initiator, diacyl peroxide, alkyl peroxide, ketone peroxide, etc. are mentioned, for example. Among these, diacyl peroxide is desirable and especially benzoyl peroxide is desirable. As an accelerator, an aromatic series tertiary amine is desirable. As the example, an N,N-dimethylaniline, N, and N-dimethyl-P-toluidine, N, and N-diethyl-P-toluidine, N, and N-JI (hydroxyethyl)-P-toluidine, N, and N-JI (hydroxypropyl)-P-toluidine etc. is mentioned. These are independent or may use one sort combining two or more sorts.

[0038] In the acrylic gel coat constituent of this invention, other various additives can be added if needed. For example, organic pigments, such as inorganic pigments, such as polymerization inhibitor, such as a silane coupling agent for raising adhesion with a laminate resin constituent, an anti-oxidant, and hydroquinone, a defoaming agent, a leveling agent, a thixotropic grant agent, chromic oxide, red ocher, and ferrous oxide, and a copper phthalocyanine blue, a sedimentation inhibitor, etc. can be added at a rate of arbitration. Moreover, for example, flexibility can be given to an acrylic gel coat constituent, or chlorinated paraffin system plasticizers, such as a phthalate ester plasticizer, a phosphoric ester system plasticizer, a polyester plasticizer, and various kinds of chlorination normal paraffin, etc. can be added at a rate of arbitration for the purpose of reducing the contraction at the time of hardening of a constituent, and contraction stress.

[0039] The gel coat layer of the outstanding property can be formed by applying the acrylic gel coat constituent of this invention, and stiffening this. Especially the thing for which this hardened gel coat layer, and a fiber-reinforced-plastics layer or a resin layer is used as a layered product which carries out a laminating and changes is dramatically useful.

[0040] As for the mold goods which have such a gel coat layer, it is desirable to manufacture by making metal mold apply and harden the acrylic gel coat constituent of this invention by the well-known approach, forming a gel coat layer, and forming a fiber-reinforced-plastics layer or a resin layer on this gel coat layer.

[0041] About a fiber-reinforced-plastics layer or a resin layer, there is especially no limit and various kinds of ingredients and formation approaches which are learned conventionally can be used. For example, using the ingredient which consists of fibrous reinforcing materials and laminate resin, such as a glass fiber, the number laminating of requests of this is carried out, it can be stiffened on a gel coat layer, and the approach of unloading can be used. Moreover, for example, after forming a gel coat layer on metal mold, rear-face metal mold can be set by this, a hardenability constituent is poured into the opening, it can be made to be able to carry out heat hardening, and the approach of unloading can be used.

[0042] Various kinds of radical polymerization nature resin with which the laminate resin to be used is known from the former, such as an orthochromatic phthalic-acid system unsaturated polyester resin, isophthalic acid system polyester resin, vinyl ester resin, and acrylic resin, is used. In case an unsaturated polyester resin and vinyl ester resin are hardened, it is desirable to add combining metal soap, such as naphthenic-acid cobalt and octenate cobalt, a cumene hydroperoxide, methyl ethyl ketone peroxide, etc.

[0043] As fibrous reinforcing materials, a glass fiber is desirable and can use it with the gestalt of a chopped strand mat, a spray roping cross, a Sir fencing mat, etc. These may use two or more sorts together.

[0044]

[Example] Hereafter, this invention is not restricted by this although an example explains this invention to a detail further. In addition, the "mass section" is meant unless the "section" has special mention in the following publications.

[0045] The isophorone diisocyanate 1335 section, the methyl-methacrylate (it is described as Following MMA) 789 section, the JIRAURIN acid di-n-butyl tin (it is described as Following DBTDL) 1.2 section, and the 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (it is described as Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, trade name Sumi Reiser BHT, and Following BHT) 4 section were added, and it heated to 60 degrees C, and the 2-hydroxypropyl methacrylate 1818 section was applied to 5L flask equipped with the <synthetic example 1> agitator, the thermometer, the condensor, and the bottom funnel of \*\* for 3 hours, and be dropped at it. Then, temperature up was carried out to 70 degrees C, the reaction was continued for 3 hours, after checking that isocyanate conversion was 98% or more, the reaction was suspended, and the cross linking agent constituent which consists of urethane methacrylate (UA-1) 80% of molecular weight 600 and MMA20% was obtained.

[0046] The polytetramethylene ether glycol 886 section, the MMA687 section, the DBTDL0.69 section, and the BHT2.29 section were added to the same 5L flask as the example 1 of the <synthetic example 2> composition, it heated in it to 60 degrees C, and the isophorone diisocyanate 445 section was dropped at it over 2 hours. This condition was held for 1 hour, and further, the 2-hydroxyethyl methacrylate 273 section was applied for 1 hour, and was dropped. Then, temperature up was carried out to 75 degrees C, the reaction was continued for 4 hours, after checking that isocyanate conversion was 98% or more, the reaction was suspended, and the cross linking agent constituent which consists of 70% (UA-2) of urethane methacrylate system cross linking agents and MMA30% of molecular weight 4,500 was obtained.

[0047] In a <example 1> agitator, a thermometer, and 1L flask with a cooling pipe, as a monomer The MMA65 section is added. As a cross linking agent The ethylene glycol dimethacrylate 5 section, The cross linking agent constituent (synthetic example 2) 20 section containing an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) is added. Furthermore, the defoaming agent (made in [ big KEMI Japan ], trade name BYK-052) 0.5 section, The paraffin wax (melting point of 54 degrees C) 0.5 section, N, and N-JI (2-hydroxypropyl)-P-toluidine 0.8 section, Adding and stirring the BHT0.025 section, the ultraviolet ray absorbent (product [ made from Johoku Chemical industry ], trade name JF-77-P) 0.3 section, and the light stabilizer-proof (Sankyo Co., Ltd. make, trade name SANORU LS 765) 0.2 section The methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=60/40, Tg=66 degree-C, Mw=40,000) 10 section was added to \*\*\*\*, and the whole-quantity charge was carried out. Then, heat for 2 hours, and it was made to dissolve at 60 degrees C, and cooled, the thixotropic grant agent (product [ made from Japanese Aerosil ], trade name Aerosil 200) 1 section and the coloring agent (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make, trade name MRT Green 060-1) 10 section were mixed and stirred to the total amount 100 section of the above-mentioned constituent, and the acrylic gel coat constituent was obtained.

[0048] The MMA52.5 section is used as a <example 2> monomer. As a cross linking agent The cross linking agent constituent (synthetic example 2) 20 section containing the cross linking agent constituent (synthetic example 1) 12.5 section and the urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) containing an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-1) is used. As a polymer (\*\*) The acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 except having used the methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=60/40, Tg=66 degree-C, Mw=14,000) 15 section.

[0049] The MMA75 section is used as a <example 3> monomer. As a cross linking agent The cross linking agent constituent (synthetic example 2) 5 section containing the neopentyl glycol dimethacrylate 10 section and an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) is used. As a polymer (\*\*) The acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 except having used the methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=80/20, Tg=84 degree-C, Mw=80,000) 10 section.

[0050] The acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 except having used the cross linking agent constituent (synthetic example 2) 5 section which contains the cross linking agent constituent (synthetic example 1) 15 section and the urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) containing an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-1) as a cross linking agent, using the MMA70 section as a <example 4> monomer.

[0051] The acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 as a polymer (\*\*) as a cross linking agent using the cross linking agent constituent (synthetic example 1) 10 section containing an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-1) except having used the methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=60/40, Tg=66 degree-C, Mw=40,000) 25 section, using the MMA65 section as a <example 5> monomer.

[0052] Using the MMA67 section and the 2-ethylhexyl acrylate 9 section as a <example 6> monomer, using the ethylene glycol dimethacrylate 2 section as a cross linking agent, paraffin wax was not used but the acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 as a polymer (\*\*) except having used the methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=60/40, Tg=66 degree-C, Mw=40,000) 22 section.

[0053] As a <example 1 of comparison> (\*\*) polymer, the acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 except having used the methyl-methacrylate polymer (Tg=105 degree-C, Mw=40,000) 10 section.

[0054] The MMA25 section is used as a <example 2 of comparison> monomer. As a cross linking agent The cross linking agent constituent (synthetic example 2) 10 section containing the ethylene glycol dimethacrylate 20 section and an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) is used. As a polymer (\*\*) The acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 except having used the methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=60/40, Tg=66 degree-C, Mw=40,000) 45 section.

[0055] The polymer (\*\*) obtained the acrylic gel coat constituent like the example 1 as a cross linking agent using the cross linking agent constituent (synthetic example 2) 10 section containing the ethylene glycol dimethacrylate 20 section and an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) except having not used, using the



MMA50 section and the 2-ethylhexyl acrylate 20 section as a <example 3 of comparison> monomer.

[0056] The MMA65 section is used as a <example 4 of comparison> monomer. As a cross linking agent The cross linking agent constituent (synthetic example 2) 20 section containing the ethylene glycol dimethacrylate 5 section and an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) is used. As a polymer (\*\*) The acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 except having used the methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=40/60, Tg=50 degree-C, Mw=60,000) 10 section.

[0057] The acrylic gel coat constituent was obtained like the example 1 except having used the cross linking agent constituent (synthetic example 2) 45 section which contains the cross linking agent constituent (synthetic example 1) 5 section and the urethane methacrylate system cross linking agent (UA-2) containing an urethane methacrylate system cross linking agent (UA-1) as a cross linking agent, using the MMA40 section as a <example 5 of comparison> monomer.

[0058] Using the MMA60 section and the 2-ethylhexyl acrylate 20 section as a <example 6 of comparison> monomer, the cross linking agent did not use but obtained the acrylic gel coat constituent like the example 1 as a polymer (\*\*) except having used the methyl methacrylate / n-butyl methacrylate copolymer (MMA/n-BMA=60/40, Tg=66 degree-C, Mw=40,000) 20 section.

[0059] <Example 7 of comparison> isophthalic acid system polyester (the product made from Country Coloring matter, trade name I White #605) was used as a gel coat.

[0060] <Example 8 of comparison> orthochromatic phthalic-acid system polyester (the product made from Country Coloring matter, trade name S gray #176) was used as a gel coat.

[0061] <Assessment> (examples 1-5 and examples 1-6 of comparison) 15cm long, 20cm wide After applying a release agent (made in Konishi, trade name UR-430) to a glass plate with a thickness of 5mm, the acrylic gel coat constituent 100 section — benzoyl peroxide (the product made from powder AKUZO —) Added trade name KADOKKUSU B-CH50, and 50% two sections of pure parts, applied this with the spray gun (the Anest Iwata make, WAIDA 88) so that it might become 0.4-0.6mm coating thickness, and it was made to harden at a room temperature, and the gel coat layer was formed. Subsequently, two chopped strand mats (the Nitto Boseki Co., Ltd. make, trade name MC-450N) with a magnitude of 15x20cm were piled up on this gel coat layer. Subsequently, add the methyl-ethyl-ketone-peroxide (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name par MEKKU N) 1 section to the unsaturated-polyester-resin (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd. make, trade name EPO rack G-753PTW) 100 section, carry out impregnation of this to a mat, and it was made to harden, and at the room temperature, it was left on the 1st, it unmolded, and the FRP mold goods (specimen) which have a gel coat layer were obtained.

[0062] (Example 6) the casting warmed by 50 degrees C — public funds — after applying a release agent (UR-430) to a mold, the benzoyl peroxide (KADOKKUSU B-CH50) 2 section was added to the acrylic gel coat constituent 100 section, with the spray gun (WAIDA 88), it applies, this was stiffened so that it might become 0.4-0.6mm coating thickness, and the gel coat layer was formed. Subsequently, two chopped strand mats (MC-450N) with a magnitude of 15x20cm were piled up on this gel coat layer. Subsequently, it slushed into this metal mold for casting, and hardened and cooled, the compound which becomes the acrylic resin (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make, trade name SY-105) 100 section from the calcium-carbonate 100 section, the dimethylaniline 0.2 section, m-toluoyl, and the benzoyl peroxide (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name NAIPA BMT-M) 1 section was unmolded from metal mold, and the FRP mold goods (specimen) which have a gel coat layer were obtained.

[0063] (Examples 7-8 of a comparison) It replaced with benzoyl peroxide (KADOKKUSU B-CH50), and the FRP mold goods (specimen) which have a gel coat layer like the case of examples 1-5 and the examples 1-6 of a comparison were obtained except having used the methyl-ethyl-ketone-peroxide (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name par MEKKU N) 1 section.

[0064] (The assessment approach) Assessment of paint workability, hardenability, lifting, weatherability, warm water-proof nature, hardness, bond strength, shock resistance, and post-processing nature was performed about the FRP mold goods (specimen) of the examples 1-6 acquired as mentioned above and the examples 1-8 of a comparison. The concrete assessment approach is as follows. The assessment result was shown in a table 1 and a table 2. In addition, only the part of each assessment was carried out about the examples 1-6 of a comparison.

[0065] Paint workability: Using the spray gun (WAIDA 88), the condition of the appearance at the time of painting to 0.4-0.6mm coating thickness by Ayr \*\* 0.2-0.3MPa was judged visually, and that in which a good thing has "O", a cobwebbing, and irregularity was taken as "x."

[0066] Hardenability: The gel coat layer stiffened at the room temperature for 1 hour was judged by finger touch, and what has "O", a tuck, and stickiness in a thing without a tuck was made into "x."

[0067] Lifting: The appearance of FRP mold goods was judged by viewing, and what has "O" and lifting in a thing without lifting was made into "x."

[0068] Weatherability (gloss retention, color difference): To FRP mold goods, the sunshine weatherometer (Suga Test Instruments Co., Ltd. make) performed the accelerated test, and the gloss retention of 1000 hours after, and the color difference were measured. gloss retention — the Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make — gloss was measured by VG-2000, gloss retention was computed according to the formula of "the initial gloss [ of gloss x100/ ] = gloss retention of 1000 hours after (%)", and gloss retention made [ 90% or more of thing ] "\*\*\*" and less than 50 thing "x" for "O", and or more 50 less than 90 thing. the color difference (\*\*) — the Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make — change of a color was measured by SE-2000.

[0069] Warm-water [-proof] nature: It was immersed in 50-degree C warm water for one month, the appearance was judged by viewing, and what has "O", bulging, and fading in that changeless was made into "x."



[0070] Hardness: The pencil degree of hardness was measured according to JISK-5400.

[0071] Bond strength: Sanko electronic lab ERUKO meter 106No1 (the adhesives of an attachment are epoxy resins) was used, reinforcement was measured after neglect at the room temperature on the 1st, and the thing of 0.5 or more MPas was made into "O."

[0072] Shock resistance: 300g of loads was dropped from height of 30cm with the E. I. du Pont de Nemours type impact tester, the condition of a crack of a gel coat layer was judged visually, and although "O" and a front face became whitish about the thing without a crack, the crack made "x" what has "O" and a crack in what is not.

[0073] Post-processing nature: The hand cutter cut the FRP cast, the visual judgment of KAKE of the edge section of a gel coat layer was carried out, and although there were no thing "O" and KAKE without KAKE, they made "x" what has "O" and KAKE in what has a notch selectively.

[0074]

[A table 1]

表 1

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
組成	MMA	71	61	76.5	74.5	67	67
	2-EHA						9
	EDMA	5					2
	NPGDMA			10			
	UA-1		10		12	8	
	UA-2	14	14	3.5	3.5		
	MMA/n-BMA=60/40 Tg66°C Mw40,000	10			10	25	22
	MMA/n-BMA=60/40 Tg66°C Mw1,4000		15				
	MMA/n-BMA=80/20 Tg84°C Mw80,000			10			
	BYK052	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ボンドワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	DIPT	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	スリット-BHT	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
	JF-77-P	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ナノMS765	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	アクリル200	1	1	1	1	1	1
	MRT77-1060-1	10	10	10	10	10	10
上記100部に対し EPO (50)		2	2	2	2	2	2
塗装作業性		○	○	○	○	○	○
硬化性		○	○	○	○	○	○
リフティング		○	○	○	○	○	○
光沢保持率		○	○	○	○	○	○
色差 (ΔE)		3.5	1.8	2.3	2.0	2.0	1.5
湿水性		○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度		H	H	H	H	2H	2H
接着強度		○	○	○	○	○	○
耐衝撃性		◎	◎	○	◎	○	○
後加工性		○	◎	○	◎	○	○

[0075]

[A table 2]

表 2

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
		8						
MMA		71	28	53	71	54.5	60	I初件 #605
2-EHA				20			20	
EDMA		5	20	20	5			
UA-1						4		
UA-2		14	7	7	14	31.5		
MMA/nBMA=60/40 Tg66°C Mw40,000			45			10	20	
MMA=100 Tg105°C Mw40,000		10						
MMA/nBMA=40/60 Tg50°C Mw60,000					10			
BYK052		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
パラフィンワックス		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
DIP-T		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
スリット-8H		0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	
JF-77-P		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
ナールS765		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
アロゾール200		1	1	1	1	1	1	
MRIグリーン060-1		10	10	10	10	10	10	
上記 100部 に対し	BPO(50)	2	2	2	2	2	2	
	パーメタN							1
塗装作業性		×	×	○	○	×	○	○
硬化性		○		×	×	○	×	○
リフティング		○		×	×	×		○
光沢保持率		○			×			×
色差 (ΔE)								5
温水性								○
鉛筆硬度								H
接着強度								○
耐衝撃性								○
後加工性								○

[0076] "UA-1" in a table 1 and a table 2 and the amount of "UA-2" show the amount (80%) of the cross linking agent in the used cross linking agent constituent (UA-1), and the amount (70%) of a cross linking agent (UA-2). Moreover, the amount of "MMA" shows the total amount of MMA mixed as a simple substance, and MMA in the used cross linking agent constituent (20% or 30%).

[0077] The code in a table 1 and a table 2 is as follows. "2-EHA": 2-ethylhexyl acrylate "EDMA": Ethylene glycol dimethacrylate "NPGDMA": Neopentyl glycol dimethacrylate "BPO (50)": KADOKKUSU B-CH50 "Par MEKKU N": Methyl ethyl ketone peroxide.

[0078]

[Effect of the Invention] According to this invention, as explained above, it excels in paint workability and hardenability, and especially, compared with the conventional unsaturated polyester resin, the gloss retention after a weathering test is high, and there is also little change of the color difference, and the gel coat excellent also in post-processing nature can be manufactured by using urethane (meta) acrylate together to an acrylic gel coat constituent further. Since such effectiveness is done so, the acrylic gel coat constituent of this invention is dramatically suitable as one of the ingredients for manufacturing FRP mold goods.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220553

(P2002-220553A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002. 8. 9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 4/06		C 0 9 D 4/06	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/22		B 0 5 D 7/22	Z 4 J 0 1 1
	7/24		7/24
	3 0 1		3 0 1 J 4 J 0 2 6
	3 0 2		3 0 2 P 4 J 0 2 7
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-17103(P2001-17103)

(22) 出願日 平成13年1月25日 (2001. 1. 25)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 青木 敏一

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 岩崎 和彦

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルゲルコート組成物、積層体、およびゲルコート層を有する成形品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐候性に優れ、しかも耐衝撃性、後加工性、硬化性にも優れたゲルコート層を形成できるアクリルゲルコート組成物を提供する。

【解決手段】 モノ (メタ) アクリル酸エステルモノマー (A) 30~94質量部、Mw 5,000~90,000で、Tg 60~90℃の (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる重合体または共重合体 (B) 5~40質量部、および、分子中に2個以上のラジカル重合性二重結合を有する架橋剤 (C) 1~30質量部 [(A) ~ (C) 成分の合計を100質量部とする。] を主成分として含有して成るアクリルゲルコート組成物；この組成物を硬化させたゲルコート層を有する積層体；ならびに、この組成物を硬化させたゲルコート層を有する成形品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノ（メタ）アクリル酸エステルモノマー（A）30～94質量部、

重量平均分子量が5,000～90,000で、ガラス転移温度が60～90℃の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる重合体または共重合体

（B）5～40質量部、および、

分子中に2個以上のラジカル重合性二重結合を有する架橋剤（C）1～30質量部〔（A）～（C）成分の合計を100質量部とする。〕を主成分として含有して成ることを特徴とするアクリルゲルコート組成物。

【請求項2】 架橋剤（C）として、分子量1000未満のウレタンポリ（メタ）アクリレート（C1）と、分子量2000以上のウレタンジ（メタ）アクリレート（C2）とを少なくとも用いる請求項1記載のアクリルゲルコート組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のアクリルゲルコート組成物を硬化させたゲルコート層と、繊維強化プラスチック層または樹脂層とを積層して成ることを特徴とする積層体。

【請求項4】 金型に、請求項1または2記載のアクリルゲルコート組成物を塗布し、硬化させてゲルコート層を形成し、該ゲルコート層上に繊維強化プラスチック層または樹脂層を形成することを特徴とするゲルコート層を有する成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲルコート層の形成に適したアクリルゲルコート組成物、この組成物を硬化させたゲルコート層を有する積層体、およびこの組成物を硬化させたゲルコート層を有する成形品の製造方法に関する。本発明は、例えば、屋外使用される繊維強化プラスチック成形品等の分野に有用である。

【0002】

【従来の技術】従来、繊維強化プラスチック成形品（以下、FRP成形品と記す）は、小型船舶用の船体、機械製品の部品やボディ、公園や駅の椅子、大型水タンク等に広く使用されている。一般に、このFRP成形品は、木材、金属、樹脂等から作製された成型用の金型表面に、成形後に外装材となるゲルコート層を形成し、この層上に不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂等の積層用樹脂とガラス繊維からなる材料を必要に応じて数層積層して硬化させ、脱型することにより得られる。ここで、ゲルコート層を形成する方法としては、ゲルコート組成物をスプレー塗布、刷毛塗りあるいはその他の塗布法で、金型上に0.1～1mmの厚さに塗布して硬化させるのが一般的である。

【0003】また、別の方法として、上記方法でゲルコート層を金型上に形成した後、これに裏面金型を合わせ、その空隙に不飽和ポリエステル樹脂等と各種充填剤

からなる硬化性組成物を注入し、加熱硬化させ、脱型する方法もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】FRP成形品はガラス繊維等を多く用いる故に表面に凹凸が有り、滑らかではないので美観に問題があり、また傷付き易い。そこで、成形品の装飾、保護、美観向上などを目的に、上述したようにゲルコート層が形成されるのである。このゲルコート層を形成する為の樹脂としては、古くから不飽和ポリエステル樹脂が一般的に使用されている。しかし、この不飽和ポリエステル樹脂は耐候性が劣り、長時間屋外に暴露されると、変色、白化、ひび割れ、チョーキングといった外観の低下が比較的短時間で発生する。したがって、屋外使用するFRP成形品に用いる場合は、各種の添加剤を用いるなど、耐候性を向上する為の工夫が必要になる（特開平10-7918号公報、特開平11-171942号公報等）。

【0005】一方、アクリル樹脂は、その樹脂自体が耐候性に優れているので、これを用いてゲルコート層を形成すれば、耐候性に優れたものが得られる。しかしながら、ゲルコート層の機能としては、耐候性だけでなく、耐衝撃性や後加工性も重要である。そして、アクリル樹脂は耐衝撃性に劣るので、適正な架橋剤を用いなければ、例えばドリルによる穴あけ、あるいはカッターによる切断等の後加工性が劣ることになる。

【0006】本発明の目的は、耐候性に優れ、しかも耐衝撃性、後加工性、硬化性にも優れたゲルコート層を形成できるアクリルゲルコート組成物、この組成物を硬化させたゲルコート層を有する積層体、およびこの組成物を硬化させたゲルコート層を有する成形品の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、耐候性に優れたアクリル樹脂を用い、かつ特定の組成を採用することによって、非常に優れた効果を奏することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、モノ（メタ）アクリル酸エステルモノマー（A）30～94質量部、重量平均分子量が5,000～90,000で、ガラス転移温度が60～90℃の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる重合体または共重合体（B）5～40質量部、および、分子中に2個以上のラジカル重合性二重結合を有する架橋剤（C）1～30質量部

〔（A）～（C）成分の合計を100質量部とする。〕を主成分として含有して成ることを特徴とするアクリルゲルコート組成物である。

【0009】さらに本発明は、上記アクリルゲルコート組成物を硬化させたゲルコート層と、繊維強化プラスチック層または樹脂層とを積層して成ることを特徴とする

積層体である。

【0010】さらに本発明は、金型に、上記アクリルゲルコート組成物を塗布し、硬化させてゲルコート層を形成し、該ゲルコート層上に繊維強化プラスチック層または樹脂層を形成することを特徴とするゲルコート層を有する成形品の製造方法である。

【0011】なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」は、メタクリル酸および/またはアクリル酸を意味し、「(メタ)アクリレート」は、メタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いるモノ(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)は、重合体または共重合体(B)を溶解し、ゲルコート組成物の粘度を調整し、塗装作業性を適正にするための反応性希釈剤として機能し、また、ゲルコート層に良好な硬化性、耐候性、表面硬度等を付与する成分である。

【0013】モノ(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸のC1~C18アルキルのエステル類；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等の水酸基含有(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の窒素含有(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸モルホルル等の官能基含有(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の脂環型(メタ)アクリル酸エステル；などが挙げられる。このうち、重合体または共重合体(B)の溶解性、ゲルコート組成物の塗装作業性、硬化性、硬化物の耐候性の観点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等が好ましい。これらは1種を単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0014】(A)成分の使用量は、(A)~(C)成分の合計100質量部に対して、30~94質量部である。これが30質量部未満では、ゲルコート組成物の粘度が高くなり、塗装作業性が低下し、硬化したゲルコート層の表面硬度が低下する。一方、これが94質量部を超えると、ゲルコート組成物の粘度が低下し、金型などの垂直面への塗装でたれが生じやすく、また硬化性が低

下する。(A)成分の使用量は、特に、50~85質量部であることが好ましい。

【0015】本発明に用いる重量平均分子量が5,000~90,000で、ガラス転移温度が60~90℃の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる重合体または共重合体(B)は、ゲルコート組成物の塗装作業性の調整、硬化性向上、塗膜の耐久性向上、ゲルコート層上に繊維強化プラスチック層または樹脂層を積層形成する為の組成物(以下、積層用樹脂組成物と記す)中に含有されるモノマー等によるリフティングの防止などに効果を奏する成分である。

【0016】重合体または共重合体(B)の重量平均分子量が、5,000~90,000の範囲内であることにより、ゲルコート組成物の塗装作業性、硬化性、リフティング防止などの点で効果が得られる。重量平均分子量が5,000未満では、硬化性が低下し、またリフティングも起き易い。一方、重量平均分子量が90,000を超えると、塗装作業性が低下する。この重量平均分子量は、特に、10,000~85,000であることが好ましい。

【0017】重合体または共重合体(B)のガラス転移温度(以下、T<sub>g</sub>と記す)が、60~90℃の範囲内であることにより、硬化性向上、リフティング防止などの点で効果が得られる。T<sub>g</sub>が60℃未満では、硬化性が低下し、またリフティングも起き易い。一方、T<sub>g</sub>が90℃を超えると、粘度が上昇し塗装作業性が低下する。

【0018】重合体または共重合体(B)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分として得たものであり、モノ(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)に溶解可能なものであればよい。重合体または共重合体(B)を得るためのラジカル重合に用いる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には、先にモノ(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)の具体例として列記したものが挙げられる。これらモノマーの重合方法は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等、従来より知られる各種の方法の何れでもよい。また、共重合体を製造する際には、モノ(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)以外のモノマー、例えばスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル等、各種のモノマーを使用可能である。

【0019】(B)成分の使用量は、(A)~(C)成分の合計100質量部に対して、5~40質量部である。これが5質量部未満では、ゲルコート組成物の硬化性が低下し、リフティングが発生し易くなる。一方、これが40質量部を超えると、ゲルコート組成物の塗装作業性が低下する。(B)成分の使用量は、特に、10~30質量部であることが好ましい。

【0020】また、本発明のゲルコート組成物には、重合体または共重合体(B)以外の重合体または共重合体を、本発明の効果を損なわない範囲内で添加できる。そ

のような(共)重合体としては、例えば、スチレン/ブタジエン共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、セルロースアセートブチレート樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0021】本発明に用いる分子中に2個以上のラジカル重合性二重結合を有する架橋剤(C)は、硬化させたゲルコート層に良好な硬化性、耐熱性、表面硬度等を付与する成分である。

【0022】架橋剤(C)の具体例としては、アルキル多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート系架橋剤や、ウレタン(メタ)アクリレート系架橋剤、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等のオリゴマー系架橋剤が挙げられる。特に、ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。

【0023】アルキル多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート系架橋剤の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリス[エチルオキシ(メタ)アクリレート]等が挙げられる。特に、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレートが、硬化性、耐候性の点で好ましい。

【0024】ウレタン(メタ)アクリレート系架橋剤の具体例としては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートと、水酸基を含有するモノまたはポリ(メタ)アクリレートとを付加反応させて製造したウレタンポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0025】特に本発明においては、FRP成形品の後加工性を向上させる点から、架橋剤(C)として、分子量が1000未満のウレタンポリ(メタ)アクリレート(C1)を少なくとも用いることが好ましい。このウレタンポリ(メタ)アクリレート(C1)は、例えば、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートと、水酸基を含有するモノまたはポリ(メタ)アクリレートとを付加反応させて製造できる。

【0026】さらに、FRP成形品の耐衝撃性を向上させる点から、架橋剤(C)として、分子量が1000未満のウレタンポリ(メタ)アクリレート(C1)と、分子量が2000以上のウレタンジ(メタ)アクリレート(C2)を併用することが更に好ましい。また、架橋剤

(C)として、ウレタン(メタ)アクリレート(C1)と、ウレタンジ(メタ)アクリレート(C2)と、アルキル多価アルコールのポリ(メタ)アクリレートを組み合わせて用いることも好ましい。

【0027】分子量が2000以上のウレタンジ(メタ)アクリレート(C2)は、例えば、分子中に2個のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートと、アルキレングリコール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール等の長鎖ジオールを第一段反応させて、分子量が2000以上の末端にNCO基を有するポリマーを合成し、次いで第二段反応として、末端のNCO基に水酸基を含有するモノまたはポリ(メタ)アクリレートを付加反応させて製造できる。これらの反応は、一般のウレタン反応に用いられる触媒、例えば、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫などの錫系触媒を用いて、成分を室温から80℃の温度で混合攪拌することで容易に行うことができる。また、これらの反応は、無溶剤でも、あるいはイソシアネートに不活性な溶媒またはモノマー中에서도行うことができる。

【0028】ウレタン(メタ)アクリレート系架橋剤を製造するために用いる、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートの具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。また、これら化合物と、水、トリメチロールプロパン等とのアダクト化合物や、三量体環化合物なども挙げられる。これらのうち、耐候性の点から、特に、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートが好ましい。また、(C1)成分および(C2)成分を製造するために用いるイソシアネートとしては、特に、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。

【0029】(C2)成分を製造するために用いる長鎖ジオール、すなわち2個の水酸基を有するジオール化合物としては、ポリエーテルポリオール化合物、ポリエステルポリオール化合物などを用いることができる。このポリエーテルポリオール化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類；あるいは、アルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等)を多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール等)に付加して得られるポリエーテルポリオール；などが挙げられる。ポリエステルポリオー

ル化合物としては、例えば、多塩基酸（フタル酸、インフタル酸、テトラヒドロフタル酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメット酸等）またはその無水物と、多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール等）との縮合反応により得られるポリエステルポリオール；あるいは、多価アルコール（同上）とエポキシ化合物〔カージュラーE（商品名）、*n*-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等〕と多塩基酸（同上）との反応によって得られるポリエステルジオール；などが挙げられる。この中では、可とう性、硬化性、塗装作業性の点から、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが特に好ましい。

【0030】ウレタン（メタ）アクリレート系架橋剤を製造するために用いる、水酸基を含有するモノまたはポリ（メタ）アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン- $\beta$ -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート付加物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。このうち、反応性、経済性の点から、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

【0031】架橋剤（C）の使用量は、（A）～（C）成分の合計100質量部に対して、1～30質量部である。これが1質量部未満では、硬化性が低下し、またFRP成形品としての良好な耐候性が得られない。一方、これが30質量部を超えると、ゲルコート組成物の粘度が増大し、塗装作業性が低下し、さらにリフティングも発生し易くなる。架橋剤（C）の使用量は、特に、2～26質量部であることが好ましい。

【0032】また、架橋剤（C）として、ウレタンポリ（メタ）アクリレート（C1）を用い、所望によりウレタンジ（メタ）アクリレート（C2）を併用する場合は、（A）～（C）成分の合計100質量部を基準として、（C1）成分を2～30質量部、（C2）成分を0～28質量部用いることが好ましく、（C1）成分を2～26質量部、（C2）成分を0～24質量部用いることがより好ましい。

【0033】本発明のアクリルゲルコート組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤、耐光安定剤を任意の割合で添加できる。

【0034】紫外線吸収剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4,4'-ジブトキシベンゾフェノン等の2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体；2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒド

ロキシ-3',5'-ジターシャリーブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、或いはこれらのハロゲン化物；フェニルサリシレート、*p*-ターシャリーブチルフェニルサリシレート；などが挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0035】耐光安定剤としては、例えば、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、1-〔2-〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕-4-〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0036】また、本発明のアクリルゲルコート組成物には、常温硬化時の表面硬化性を向上させる為に、パラフィンワックスを任意の割合で添加することができる。パラフィンワックスの融点は、40～80℃であることが好ましい。

【0037】本発明のアクリルゲルコート組成物を硬化させる為には、例えば、重合開始剤と促進剤の組合わせによる公知のレドックス触媒が用いられる。その重合開始剤としては、例えば、ジアシルパーオキサイド、アルキルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド等が挙げられる。このうち、ジアシルパーオキサイドが好ましく、特にベンゾイルパーオキサイドが好ましい。促進剤としては、芳香族第三級アミンが好ましい。その具体例としては、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-*p*-トルイジン、N,N-ジエチル-*p*-トルイジン、N,N-ジ（ヒドロキシエチル）-*p*-トルイジン、N,N-ジ（ヒドロキシプロピル）-*p*-トルイジン等が挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0038】本発明のアクリルゲルコート組成物には、必要に応じて、その他の各種添加剤を添加することができる。例えば、積層用樹脂組成物との密着性を向上させる為のシランカップリング剤、酸化防止剤、ヒドロキノン等の重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピック付与剤、酸化クロム、ベンガラ、酸化鉄等の無機顔料、フタロシアニンブルー等の有機顔料、沈降防止剤等を、任意の割合で添加することができる。また例えば、アクリルゲルコート組成物に柔軟性を付与したり、組成物の硬化時の収縮および収縮応力を低減させることを目的として、フタル酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、各種の塩素化ノルマルパラフィン等の塩素化パラフィン系可塑剤などを、任意の割合で添加することができる。

【0039】本発明のアクリルゲルコート組成物を塗布



し、これを硬化させることにより、優れた特性のゲルコート層を形成できる。特に、この硬化したゲルコート層と、繊維強化プラスチック層または樹脂層とを積層して成る積層体として利用することは、非常に有用である。

【0040】このようなゲルコート層を有する成形品は、例えば、金型に、本発明のアクリルゲルコート組成物を公知の方法で塗布し、硬化させてゲルコート層を形成し、このゲルコート層上に繊維強化プラスチック層または樹脂層を形成することにより製造することが好ましい。

【0041】繊維強化プラスチック層または樹脂層については、特に制限は無く、従来より知られる各種の材料および形成方法を用いることができる。例えば、ガラス繊維等の繊維状補強材と積層用樹脂からなる材料を用いて、これをゲルコート層上に所望数積層して硬化させ、脱型する方法を用いることができる。また例えば、ゲルコート層を金型上に形成した後、これに裏面金型を合わせ、その空隙に硬化性組成物を注入し、加熱硬化させ、脱型する方法を用いることができる。

【0042】使用する積層用樹脂は、オルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂、イソフタル酸系ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂などの従来より知られる各種のラジカル重合性樹脂が用いられる。不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂を硬化する際は、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルトなどの金属セッケン類とクメンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドなどを組み合わせて添加することが好ましい。

【0043】繊維状補強材としては、ガラス繊維が好ましく、チョップドストランドマット、スプレーロービングクロス、サーフェンシングマットなどの形態で利用できる。これらは2種以上を併用してもよい。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれによって制限されるものではない。なお、以下の記載において「部」は特記のない限り「質量部」を意味する。

【0045】＜合成例1＞攪拌機、温度計、冷却器および適下漏斗を備えた5Lフラスコに、イソホロンジイソシアネート1335部、メタクリル酸メチル（以下MMAと記す）789部、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫（以下DBTDLと記す）1.2部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（住友化学(株)製、商品名スミライザーBHT、以下BHTと記す）4部を加え、60℃まで加熱し、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1818部を3時間かけ滴下した。その後、70℃に昇温し、3時間反応を続け、イソシアネート反応率が98%以上であることを確認してから反応を停止し、分子量600のウレタンメタクリレート(UA-1)80%とMMA20%からなる架橋剤組成物を得た。

【0046】＜合成例2＞合成例1と同様の5Lフラスコに、ポリテトラメチレンエーテルグリコール886部、MMA687部、DBTDL0.69部、BHT2.29部を加え、60℃まで加熱し、イソホロンジイソシアネート445部を2時間かけて滴下した。この状態を一時間保持し、更に2-ヒドロキシエチルメタクリレート273部を一時間かけ滴下した。その後、75℃に昇温し、4時間反応を続け、イソシアネート反応率が98%以上であることを確認してから反応を停止し、分子量4,500のウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)70%とMMA30%からなる架橋剤組成物を得た。

【0047】＜実施例1＞攪拌機、温度計、冷却管付きの1Lフラスコに、モノマーとして、MMA65部を加え、架橋剤として、エチレングリコールジメタクリレート5部、ウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)20部を加え、さらに消泡剤(ビッケミー・ジャパン(株)製、商品名BYK-052)0.5部、パラフィンワックス(融点54℃)0.5部、N,N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-P-トリイジン0.8部、BHT0.025部、紫外線吸収剤(城北化学工業(株)製、商品名JF-77-P)0.3部、耐光安定剤(三共(株)製、商品名サノールLS765)0.2部を加え、攪拌しながら、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=60/40、Tg=66℃、Mw=40,000)10部を除々に加え、全量投入した。その後、60℃で2時間加熱して溶解させ、冷却し、上記組成物の総量100部に対して、チクソトロピック付与剤(日本アエロジル(株)製、商品名アエロジル200)1部、着色剤(三菱レイヨン(株)製、商品名MRTグリーン060-1)10部を混合、攪拌して、アクリルゲルコート組成物を得た。

【0048】＜実施例2＞モノマーとして、MMA52.5部を用い、架橋剤として、ウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-1)を含む架橋剤組成物(合成例1)12.5部およびウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)20部を用い、(共)重合体として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=60/40、Tg=66℃、Mw=14,000)15部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0049】＜実施例3＞モノマーとして、MMA75部を用い、架橋剤として、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部およびウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)5部を用い、(共)重合体として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=80/20、Tg=84℃、Mw=80,000)10

部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0050】＜実施例4＞モノマーとして、MMA70部を用い、架橋剤として、ウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-1)を含む架橋剤組成物(合成例1)15部およびウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)5部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0051】＜実施例5＞モノマーとして、MMA65部を用い、架橋剤として、ウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-1)を含む架橋剤組成物(合成例1)10部を用い、(共)重合体として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=60/40、 $T_g=66^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=40,000$ )25部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0052】＜実施例6＞モノマーとして、MMA67部および2-エチルヘキシルアクリレート9部を用い、架橋剤として、エチレングリコールジメタクリレート2部を用い、パラフィンワックスは用いず、(共)重合体として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=60/40、 $T_g=66^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=40,000$ )22部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0053】＜比較例1＞(共)重合体として、メタクリル酸メチル重合体( $T_g=105^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=40,000$ )10部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0054】＜比較例2＞モノマーとして、MMA25部を用い、架橋剤として、エチレングリコールジメタクリレート20部およびウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)10部を用い、(共)重合体として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=60/40、 $T_g=66^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=40,000$ )45部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0055】＜比較例3＞モノマーとして、MMA50部および2-エチルヘキシルアクリレート20部を用い、架橋剤として、エチレングリコールジメタクリレート20部およびウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)10部を用い、(共)重合体は用いなかったこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0056】＜比較例4＞モノマーとして、MMA65部を用い、架橋剤として、エチレングリコールジメタクリレート5部およびウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)20部を

用い、(共)重合体として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=40/60、 $T_g=50^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=60,000$ )10部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0057】＜比較例5＞モノマーとして、MMA40部を用い、架橋剤として、ウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-1)を含む架橋剤組成物(合成例1)5部およびウレタンメタクリレート系架橋剤(UA-2)を含む架橋剤組成物(合成例2)45部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0058】＜比較例6＞モノマーとして、MMA60部および2-エチルヘキシルアクリレート20部を用い、架橋剤は用いず、(共)重合体として、メタクリル酸メチル/メタクリル酸n-ブチル共重合体(MMA/n-BMA=60/40、 $T_g=66^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=40,000$ )20部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリルゲルコート組成物を得た。

【0059】＜比較例7＞イソフタル酸系ポリエステル(御国色素(株)製、商品名Iホワイト#605)をゲルコートとして用いた。

【0060】＜比較例8＞オルソフタル酸系ポリエステル(御国色素(株)製、商品名Sグレー#176)をゲルコートとして用いた。

【0061】＜評価＞

(実施例1～5および比較例1～6)縦15cm、横20cm、厚さ5mmのガラス板に離型剤(小西(株)製、商品名UR-430)を塗布した後、アクリルゲルコート組成物100部にベンゾイルパーオキシサイド(火薬アクゾ(株)製、商品名カドックスB-CH50、純分50%)2部を加え、これを0.4～0.6mmの塗布厚になるようスプレーガン(アネスト岩田(株)製、ワイダー88)で塗布し、室温で硬化させてゲルコート層を形成した。次いで、このゲルコート層上に、15×20cmの大きさのチョップドストランドマット(日東紡績(株)製、商品名MC-450N)を2枚かさねた。次いで、不飽和ポリエステル樹脂(日本触媒化学工業(株)製、商品名エポラックG-753PTW)100部にメチルエチルケトンパーオキシサイド(日本油脂(株)製、商品名パーメックN)1部を加え、これをマットに含浸させ、硬化させて、室温で1日放置し、脱型して、ゲルコート層を有するFRP成形品(試験体)を得た。

【0062】(実施例6)50℃に加温された注型用金型に離型剤(UR-430)を塗布した後、アクリルゲルコート組成物100部にベンゾイルパーオキシサイド(カドックスB-CH50)2部を加え、これを0.4～0.6mmの塗布厚になるようスプレーガン(ワイダー88)で塗布し、硬化させてゲルコート層を形成した。次いで、このゲルコート層上に、15×20cmの

大きさのチョップドストランドマット(MC-450N)を2枚かさねた。次いで、アクリル樹脂(三菱レイヨン(株)製、商品名SY-105)100部に炭酸カルシウム100部、ジメチルアニリン0.2部、m-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド(日本油脂(株)製、商品名ナイパー-BMT-M)1部からなる配合物を、この注型用金型の中に流し込み、硬化、冷却し、金型から脱型して、ゲルコート層を有するFRP成形品(試験体)を得た。

【0063】(比較例7~8)ベンゾイルパーオキサイド(カドックスB-CH50)に代えて、メチルエチルケトンパーオキサイド(日本油脂(株)製、商品名パーメックN)1部を用いたこと以外は、実施例1~5および比較例1~6の場合と同様にしてゲルコート層を有するFRP成形品(試験体)を得た。

【0064】(評価方法)以上のようにして得た実施例1~6および比較例1~8のFRP成形品(試験体)に関し、塗装作業性、硬化性、リフティング、耐候性、耐温水性、硬さ、接着強度、耐衝撃性、後加工性の評価を行った。具体的な評価方法は、以下の通りである。評価結果は表1および表2に示した。なお比較例1~6については、各評価のうちの一部のみ実施した。

【0065】塗装作業性：スプレーガン(ワイダー88)を用い、エア圧0.2~0.3MPaで、0.4~0.6mmの塗布厚に塗装した際の外観の状態を目視で判定し、良好なものは「○」、糸引きや凹凸が有るものは「×」とした。

【0066】硬化性：室温で1時間硬化させたゲルコート層を指触により判定し、タックが無いものを「○」、タックやべたつきが有るものを「×」とした。

【0067】リフティング：FRP成形品の外観を目視により判定し、リフティングが無いものを「○」、リフティングが有るものを「×」とした。

【0068】耐候性(光沢保持率、色差)：FRP成形品に対して、サンシャインウエザオメータ(スガ試験機(株)製)で促進試験を行い、1000時間後の光沢保持率、色差を測定した。光沢保持率については、日本電色工業(株)製VG-2000で光沢を測定し、光沢保持率を、「1000時間後の光沢×100/初期光沢=光沢保持率(%)」の式に従い算出し、光沢保持率が90%以上のものを「○」、50以上90未満のものを「△」、50未満のものを「×」とした。色差(ΔE)は、日本電色工業(株)製SE-2000で色の変化を測定した。

【0069】耐温水性：50℃の温水に1ヶ月浸漬し、外観を目視により判定し、変化の無いものを「○」、膨れや退色が有るものを「×」とした。

【0070】硬さ：JISK-5400に準じて鉛筆硬度を測定した。

【0071】接着強度：サンコウ電子研究所エルコメータ106No1(アタッチメントの接着剤はエポキシ樹脂)を使用し、室温で1日放置後、強度を測定し、0.5MPa以上のものを「○」とした。

【0072】耐衝撃性：デュポン式衝撃試験機で荷重300gを30cmの高さから落下させ、ゲルコート層のわれの状態を目視で判定し、割れが無いものを「◎」、表面が白っぽくなるが割れは無いものを「○」、割れが有るものを「×」とした。

【0073】後加工性：ハンドカッターでFRP成型品を切断し、ゲルコート層のエッジ部のカケを目視判定し、カケが無いもの「◎」、カケは無いが部分的にギザギザが有るものを「○」、カケが有るものを「×」とした。

【0074】

【表1】

表 1

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
用 成	MMA	71	81	76.5	74.5	67	67
	2-EHA						8
	EDMA	5					2
	NPGDMA			10			
	UA-1		10		12	8	
	CA-2	14	14	3.5	3.5		
	MMA/n-BMA=60/40 T <sub>g</sub> 66°C Mw40,000	10			10	25	22
	MMA/n-BMA=60/40 T <sub>g</sub> 66°C Mw1,4000		15				
	MMA/n-BMA=80/20 T <sub>g</sub> 84°C Mw60,000			10			
	BYK052	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	バ57(クマ)ス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	DIPT	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	スリイ-BHI	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
	JF-77-P	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	チノMS765	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	720P/420D	1	1	1	1	1	1
	MRITグレート-080-1	10	10	10	10	10	10
	上記200 部に対し	2	2	2	2	2	2
	EPD (50)						
造膜作業性		○	○	○	○	○	○
硬化性		○	○	○	○	○	○
リブティンク		○	○	○	○	○	○
光沢保持率		○	○	○	○	○	○
色差 (ΔE)		3.5	1.8	2.3	2.0	2.0	1.5
湿水性		○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度		H	H	H	H	2H	2H
接着強度		○	○	○	○	○	○
耐衝撃性		◎	◎	○	◎	○	○
後加工性		○	◎	○	◎	○	○

【0075】

【表2】

表 2

		比較例						1例 #505	5例 #176
		1	2	3	4	5	6		
MMA		71	28	53	71	54.5	80		
2-EHA				20			20		
EDMA		5	20	20	5				
UA-1						4			
UA-2		14	7	7	14	31.5			
MMA/nBA=60/40 T <sub>g</sub> 55°C M <sub>n</sub> 40,000			45			10	20		
MMA=100 T <sub>g</sub> 105°C M <sub>n</sub> 40,000		10							
MMA/nBA=30/70 T <sub>g</sub> 50°C M <sub>n</sub> 40,000					10				
BYK052		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
パラフィン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
DIP-T		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		
スリット-80		0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025		
JF-77-P		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
ナールS765		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
アドゾル200		1	1	1	1	1	1		
MTG9-000-1		10	10	10	10	10	10		
上記 100部 に対し	BPO(50)	2	2	2	2	2	2		
	パーメックN							1	1
塗装作業性		×	×	○	○	×	○	○	○
硬化性		○		×	×	○	×	○	○
リフティング		○		×	×	×		○	○
光沢保持率		○			×			×	×
色差(ΔE)								5	4
温水性								○	○
鉛筆硬度								H	HB
接着強度								○	○
耐衝撃性								○	○
後加工性								○	○

【0076】表1および表2中の「UA-1」および「UA-2」の量は、使用した架橋剤組成物中の架橋剤(UA-1)の量(80%)および架橋剤(UA-2)の量(70%)を示す。また、「MMA」の量は、単体として混合したMMAと、使用した架橋剤組成物中のMMA(20%または30%)の総量を示す。

【0077】表1および表2中の略号は、次の通りである。「2-EHA」：2-エチルヘキシルアクリレート、「EDMA」：エチレングリコールジメタクリレート、「NPGDMA」：ネオペンチルグリコールジメタクリレート、「BPO(50)」：カドックスB-CH50、「パーメックN」：メチルエチルケト

ンパーオキサイド。

#### 【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、塗装作業性、硬化性に優れ、特に、従来の不飽和ポリエステル樹脂に比べ耐候試験後の光沢保持率が高く、また色差の変化も少なく、更にアクリルゲルコート組成物にウレタン(メタ)アクリレートを併用することにより、後加工性にも優れたゲルコートを製造することができる。このような効果を奏するので、本発明のアクリルゲルコート組成物は、FRP成形品を製造する為の材料の一つとして非常に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C 08 F 265/06  
290/06  
C 09 D 5/00

識別記号

F I  
C 08 F 265/06  
290/06  
C 09 D 5/00

テーマコード(参考)

Z

(72)発明者 吉井 裕次郎  
愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目 1 番60号  
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

ドターム(参考) 4D075 CA04 CA13 CA32 CA38 CA47  
CB04 DA29 DB01 DB43 DB49  
DB61 DC05 DC08 DC16 DC38  
EA12 EB07 EB12 EB14 EB15  
EB19 EB22 EB33 EB35 EB38  
EB45 EB52 EB53 EB56  
4J011 PA69 PA86 PA88 PA95 PC08  
4J026 AA45 BA27 BA28 DB05 DB13  
FA09 GA07  
4J027 AB04 AE01 AG04 AG22 BA07  
CA03 CB04  
4J038 CG141 CG142 CH031 CH032  
CH041 CH042 CH071 CH072  
CH121 CH122 CH141 CH142  
CH171 CH172 CH201 CH202  
DG221 DG222 FA121 FA122  
FA131 FA132 FA151 FA152  
FA161 FA162 FA171 FA172  
FA282 KA04 KA12 MA13  
MA14 NA01 NA03 NA12 NA24  
PA19 PB02 PB05 PB06 PB07  
PC08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**